

GRAFT COPOLYMER AND COATING COMPRISING THE SAME

Patent Number: JP2000103824
Publication date: 2000-04-11
Inventor(s): MAMIYA TSUTOMU; KUZUHARA TORU
Applicant(s):: HITACHI CHEM CO LTD
Requested Patent: ■ JP2000103824 (JP00103824)
Application Number: JP19980273627 19980928
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F290/04 ; C08F290/06 ; C09D155/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a graft copolymer having high coating film physical proper ties such as pigment dispersibility, processability, etc., which is suitable for coatings and a coating having high coating film physical properties, weather resistance, water resistance, pigment dispersibility, initial gloss and chemical resistance.

SOLUTION: A graft copolymer is obtained by polymerizing 10 to 90 wt.% fluorine-containing resin (A) having reactive carbon-carbon double bonds, 1 to 90 wt.% hydroxy-containing vinyl copolymer (B) having a reactive carbon- carbon double bond at either end and 0 to 89 wt.% unsaturated monomer (C). A coating comprises this graft copolymer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000103824 A**

(43) Date of publication of application: **11 . 04 . 00**

(51) Int. Cl.

C08F290/04
C08F290/06
C09D155/00

(21) Application number: **10273627**

(22) Date of filing: **28 . 09 . 98**

(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **MAMIYA TSUTOMU**
KUZUHARA TORU

(54) **GRAFT COPOLYMER AND COATING
COMPRISING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a graft copolymer having high coating film physical proper ties such as pigment dispersibility, processability, etc., which is suitable for coatings and a coating having high coating film physical properties, weather resistance, water resistance, pigment dispersibility, initial gloss and

chemical resistance.

SOLUTION: A graft copolymer is obtained by polymerizing 10 to 90 wt.% fluorine-containing resin (A) having reactive carbon-carbon double bonds, 1 to 90 wt.% hydroxy-containing vinyl copolymer (B) having a reactive carbon- carbon double bond at either end and 0 to 89 wt.% unsaturated monomer (C). A coating comprises this graft copolymer.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-103824

(P2000-103824A)

(43)公開日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

マーク* (参考)

C 0 8 F 290/04

C 0 8 F 290/04

4 J 0 2 7

290/06

290/06

4 J 0 3 8

C 0 9 D 155/00

C 0 9 D 155/00

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 13 頁)

(21)出願番号

特願平10-273627

(22)出願日

平成10年9月28日(1998.9.28)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 間宮 勉

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番老 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(72)発明者 ▲葛▼原 亨

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番老 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(74)代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 グラフト共重合体及びそれを含有してなる塗料

(57)【要約】

【課題】 顔料分散性及び加工性等の塗膜物性に優れ、塗料に好適なグラフト共重合体並びに塗膜物性、耐候性、耐水性、顔料分散性、初期光沢並びに耐薬品性に優れる塗料を提供する。

【解決手段】 反応性の炭素-炭素二重結合を有するフッ素含有樹脂(A)10~90重量%、片末端に反応性の炭素-炭素二重結合を有する水酸基含有ビニル系共重合体(B)1~90重量%及び不飽和単量体(C)0~89重量%を重合させてなるグラフト共重合体並びにこのグラフト共重合体を含有してなる塗料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応性の炭素-炭素二重結合を有するフッ素含有樹脂(A) 10~90重量%、片末端に反応性の炭素-炭素二重結合を有する水酸基含有ビニル系共重合体(B) 1~90重量%及び不飽和単量体(C) 0~89重量%を重合させてなるグラフト共重合体。

【請求項2】 フッ素含有樹脂(A)が水酸基を有するフッ素含有共重合体、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する多価イソシアネート化合物及び水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の反応生成物である請求項1記載のグラフト共重合体。

【請求項3】 フッ素含有樹脂(A)が、水酸基を有するフッ素含有共重合体及びイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の反応生成物である請求項1記載のグラフト共重合体。

【請求項4】 反応性の炭素-炭素二重結合が、反応性の炭素-炭素二重結合を有するフッ素含有樹脂(A)の100g当たり0.001~0.055モルである請求項1~3のいずれかに記載のグラフト共重合体。

【請求項5】 水酸基を有するフッ素含有共重合体の水酸基価が、0.57~250でありフッ素含有率が1~60重量%である請求項2~4のいずれかに記載のグラフト共重合体。

【請求項6】 片末端に反応性の炭素-炭素二重結合を有する水酸基含有共重合体(B)の水酸基価が、2~100であり、かつ、重量平均分子量が5,000~30,000である請求項1~5のいずれかに記載のグラフト共重合体。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載のグラフト共重合体を含有してなる塗料。

【請求項8】 硬化剤を組み合わせる請求項7記載の塗料。

【請求項9】 硬化剤がアミノ樹脂及びイソシアネート含有化合物である請求項8記載の塗料。製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、グラフト共重合体及びそれを含有してなる塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、塗料業界でも省資源、省エネルギーという観点から塗膜のメンテナンスフリー、即ち高耐候性である塗料が強く要望されている。高耐候性塗料を得るためには、高耐候性の顔料と共に高耐候性の樹脂が必要であり、近年、高耐候性の樹脂として、フルオロオレフィン、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルキルビニルエーテル及びシクロヘキシルビニルエーテルを必須成分とする、溶剤可溶型フッ素含有共重合体が用いられている。この共重合体は、従来の四フッ化エチレンを主成分とする樹脂に比べ、溶剤に可溶ということで塗料作業性が良好であるため、常温硬化から加熱硬化にい

たるまで幅広い硬化反応が可能な樹脂として使用されている。この樹脂は、従来のアクリル樹脂に比べて耐光性は良好であるものの、顔料分散性、初期光沢、塗膜物性等の特性に劣るという問題があった。

【0003】このような問題を解決するために、水酸基含有フッ素重合体に反応性炭素-炭素二重結合を導入し、その存在下にエチレン性不飽和単量体を重合させてグラフト共重合体を製造する方法(特公昭59-46964号公報)や、水酸基含有フッ素重合体にイソシアネート基含有不飽和化合物を反応させて不飽和基を導入し、次いでエチレン性不飽和単量体を重合してグラフト共重合体を製造する方法(特開平6-199937号公報)等が試みられてきた。これらの方法は顔料分散性や初期光沢の改良には効果があるが、加工性等の塗膜物性の改善効果は不十分であるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】請求項1記載の発明は、顔料分散性及び加工性等の塗膜物性に優れ、塗料に好適なグラフト共重合体を提供するものである。請求項2及び3に記載の発明は、請求項1に記載の発明の効果に加え、塗膜光沢に優れ、塗料に好適なグラフト共重合体を提供するものである。請求項4記載の発明は、請求項1~3のいずれかに記載の発明の効果に加え、透明性に優れ、塗料に好適なグラフト共重合体を提供するものである。

【0005】請求項5記載の発明は、請求項2~4のいずれかに記載の発明の効果に加え、耐水性に優れ、塗料に好適なグラフト共重合体を提供するものである。請求項6記載の発明は、請求項1~5のいずれかに記載の発明の効果に加え、塗膜物性に優れ、塗料に好適なグラフト共重合体を提供するものである。請求項7~9に記載の発明は、塗膜物性、耐候性、耐水性、顔料分散性、初期光沢並びに耐薬品性に優れた塗料を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下(1)~(9)に関する。

(1) 反応性の炭素-炭素二重結合を有するフッ素含有樹脂(A) 10~90重量%、片末端に反応性の炭素-炭素二重結合を有する水酸基含有ビニル系共重合体

(B) 1~90重量%及び不飽和単量体(C) 0~89重量%を重合させてなるグラフト共重合体。

(2) フッ素含有樹脂(A)が水酸基を有するフッ素含有共重合体、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する多価イソシアネート化合物及び水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の反応生成物である上記(1)記載のグラフト共重合体。

【0007】(3) フッ素含有樹脂(A)が、水酸基を有するフッ素含有共重合体及びイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の反応生成物である上記

(1) 記載のグラフト共重合体。

(4) 反応性の炭素-炭素二重結合が、反応性の炭素-炭素二重結合を有するフッ素含有樹脂 (A) の 100g 当たり 0.001~0.055 モルである上記 (1) ~

(3) のいずれかに記載のグラフト共重合体。

(5) 水酸基を有するフッ素含有共重合体の水酸基価が、0.57~250 でありフッ素含有率が 1~60 重量%である上記 (2) ~ (4) のいずれかに記載のグラフト共重合体。

(6) 片末端に反応性の炭素-炭素二重結合を有する水酸基含有共重合体 (B) の水酸基価が、2~100 であり、かつ、重量平均分子量が 5,000~30,000 である上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のグラフト共重合体。

【0008】(7) 上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載のグラフト共重合体を含有してなる塗料。

(8) 硬化剤を組み合わせてなる上記 (7) 記載の塗料。

(9) 硬化剤がアミノ樹脂及びイソシアネート含有化合物である上記 (8) 記載の塗料。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明における反応性の炭素-炭素二重結合を有するフッ素含有樹脂 (A) (以下 (A) 成分という) としては、例えば、水酸基を有するフッ素含有共重合体、1 分子中にイソシアネート基を 2 個以上有する多価イソシアネート化合物及び水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の反応生成物が挙げられ、水酸基を有するフッ素含有共重合体及びイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の反応生成物等が挙げられる。

【0010】水酸基を有するフッ素含有共重合体としては、例えば、アルキルビニルエーテル、シクロアルキルビニルエーテル、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸シクロアルキルエステル、メタクリル酸シクロアルキルエステルの群から選ばれるの少なくとも 1 種の化合物、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの群から選ばれるの少なくとも 1 種の化合物及びフルオロオレフィンを含む単量体混合物から得られる共重合体等が挙げられる。

【0011】アルキルビニルエーテルとしては、例えば、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、トープチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、イソヘキシルビニルエーテル、ヘプチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、ノニルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ウンデシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル等が挙げられる。シクロアルキルビニルエーテルとしては、

例えば、シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、トープチルシクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。

【0012】アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸トープチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸イソヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等が挙げられる。

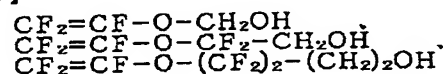
【0013】メタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸トープチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル等が挙げられる。

【0014】アクリル酸シクロアルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸シクロペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸トープチルシクロヘキシルが挙げられる。メタクリル酸シクロアルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸トープチルシクロヘキシルが挙げられる。

【0015】また、ヒドロキシアルキルビニルエーテルとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシイソプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、2-ヒドロキシイソペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、これらのアルキル基又はビニル基の水素がフッ素で置換された化合物等が挙げられる。

【0016】前記ヒドロキシアルキルビニルエーテルの中で、アルキル基又はビニル基の水素がフッ素で置換された化合物としては、例えば、〔化 1〕で示される化合物等が挙げられる。

【化 1】



【0017】アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 2-ヒドロキシイソプロピル、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、アクリル酸 2-ヒドロキシイソブチル、アクリル酸 5-ヒドロキシペンチル、アクリル酸 2-ヒドロ

キシ-iso-ペンチル、アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、これらのアルキル基又はアクリロイル基の水素がフッ素で置換された化合物等が挙げられる。

【0018】メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシ-iso-プロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシ-iso-ブチル、メタクリル酸5-ヒドロキシペンチル、メタクリル酸2-ヒドロキシ-iso-ペンチル、メタクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、これらのアルキル基又はメタクリロイル基の水素がフッ素で置換された化合物等が挙げられる。

【0019】フルオロオレフィンとしては、例えば、フルオロエチレン等が挙げられ、フルオロエチレンとしては、例えば、モノフルオロエチレン、ジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)エチレン等が挙げられる。

【0020】本発明において、水酸基を有するフッ素含有共重合体は、共重合成分として、さらに他の単量体成分を使用してもよい。このような他の単量体成分としては、例えば、アルケン、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体、その他のビニル系単量体及びそれらのフッ素置換化合物等が挙げられる。アルケンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン等が挙げられる。カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、不飽和酸、カルボキシルアルキルビニルエーテル及びそれらのフッ素置換化合物等が挙げられる。不飽和酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

【0021】カルボキシルアルキルビニルエーテルとしては、例えば、カルボキシルエチルビニルエーテル、カルボキシルプロピルビニルエーテル等が挙げられる。その他のビニル系単量体としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、n-酢酸ビニル、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル等が挙げられる。

【0022】アルキルビニルエーテル、シクロアルキルビニルエーテル、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸シクロアルキルエステル、メタクリル酸シクロアルキルエステルの配合量は、得られる水酸基を有するフッ素含有共重合体の有機溶剤への溶解性の点から、フッ素含有樹脂(A)の合成に使用する全単量体成分に対して、総量で、5~45モル%とすることが好ましく、6~40モル%とすることがより好ましく、10~35モル%とすることがさらに好ましい。この配合量が5モル%未満であると、得られる共重合体が有機溶剤に溶解しにくくなる傾向があり、45モル%を超えると、フルオロオレフィン又はヒドロキシアルキルビニルエーテルの使用量が相対的に低下

し、その結果、耐候性等が不十分となる傾向になる。

【0023】また、フルオロオレフィンの配合量は、前記フッ素含有樹脂(A)の合成に使用する全単量体成分に対して、20~80モル%とすることが好ましく、30~70モル%とすることがより好ましい。この配合量が20モル%未満であると、得られる塗料の耐候性が不十分となる傾向にあり、一方、80モル%を超えると、前記水酸基を有するフッ素含有共重合体の製造が困難になる傾向にある。

【0024】ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの配合量は、前記フッ素含有樹脂(A)の合成に使用する全単量体成分に対して、総量で、0.5~15モル%とすることが好ましく、1~10モル%とすることがより好ましく、5~8モル%とすることがさらに好ましい。この配合量が0.5モル%未満であると、水酸基価が低くなり過ぎてしまい、その結果、二重結合の導入が不十分となる傾向にある。一方、この配合量が15モル%を超えると、水酸基価が高くなり過ぎてしまい、その結果、得られる塗料の耐水性が低下しやすくなる傾向にある。共重合成分として、さらに、前記他の単量体成分を使用する場合、得られる塗料の初期光沢の点から、その配合量は前記全単量体成分に対して、30モル%以下とすることが好ましい。

【0025】特に、顔料分散性の点から、他の単量体成分の中でもカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体を得られる共重合体の酸価が0~20、好ましくは、1.0~10となるように配合することが好ましい。得られる共重合体の酸価が20を超えると、得られる水酸基を有するフッ素含有共重合体の有機溶剤への溶解性が低下する傾向にある。

【0026】上記水酸基を有するフッ素含有共重合体の製造法は、特公昭60-21686号公報等周知の方法で製造できる。また、市販品の「ルミフロン」(旭硝子(株)製)、「セフラルコート」(セントラル硝子(株)製)、「ゼッフル」(ダイキン工業(株)製)、「ザフロン」(東亜合成(株)製)、「フルオネート」(大日本インキ工業(株)製)、「カイナー」(アトケム(株)製)等を使用することもできる。

【0027】本発明において、水酸基を有するフッ素含有共重合体の水酸基価は、0.57~250とすることが好ましく、1~180とすることがより好ましく、3~120とすることがさらに好ましい。水酸基価が0.57未満であると、二重結合の導入が不十分となる傾向にあり、一方、水酸基価が250を超えると、得られたフッ素含有樹脂(A)の有機溶剤への溶解性が低下する傾向にあり、それゆえ、得られたグラフト共重合体を溶剤に溶解したときに濁りが発生し、これにより、得られる塗料の耐水性が低下しやすくなる傾向にある。

【0028】また、前記水酸基を有するフッ素含有共重合体のフッ素含有率は、顔料分散性等の点から、1～60重量%であることが好ましく、5～40重量%であることがより好ましく、10～30重量%であることがさらに好ましい。フッ素含有率が1重量%未満であると、得られる塗料の耐候性が劣る傾向にあり、60重量%を超えると、得られるフッ素含有樹脂(A)の溶剤溶解性が低下する傾向にある。

【0029】本発明において、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する多価イソシアネート化合物として、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、これらのジイソシアネートのピウレット体、イソシアヌレート環を含むイソホロンジイソシアネートの三量体等が挙げられる。

【0030】これらの多価イソシアネート化合物の中では、反応性の異なるイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物が好ましく、このようなジイソシアネート化合物としては、例えば、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等が挙げられる。上記1分子中にイソシアネート基を2個以上有する多価イソシアネート化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0031】本発明において、前記水酸基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸ヒドロキシアリルエステル、メタクリル酸ヒドロキシアリルエステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等が挙げられる。アクリル酸ヒドロキシアリルエステルとしては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル等が挙げられ、メタクリル酸ヒドロキシアリルエステルとしては、例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシブチル等が挙げられる。上記水酸基を有するエチレン性不飽和単量体は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0032】本発明において、水酸基を有するフッ素含有共重合体、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する多価イソシアネート化合物及び水酸基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させて(A)成分を得る場合、顔料分散性の点から、まず、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する多価イソシアネート化合物及び水酸基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させることにより、ウレタン結合を有するイソシアネート基含有

重合性付化物を作製し、その後、水酸基を有するフッ素含有共重合体を反応させることが好ましい。

【0033】1分子中にイソシアネート基を2個以上有する多価イソシアネート化合物と水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の配合割合は、共重合体のグラフト化とゲル化のバランスの観点から、前記多価イソシアネート化合物中のイソシアネート基と水酸基を有するエチレン性不飽和単量体中の水酸基の当量比が、前者/後者で1.0/0.5～1.0/0.7となる割合が好ましく、1.0/0.5～1.0/0.6となる割合がより好ましい。後者の割合が0.5未満であると、共重合体のグラフト化が起こりにくくなる傾向にあり、0.7を超えると、得られたグラフト共重合体がゲル化する傾向にある。

【0034】上記反応は、例えば、有機溶媒に前記多価イソシアネート化合物と水酸基を有するエチレン性不飽和単量体を添加し、0～150℃、好ましくは40～100℃の温度条件で加熱することによって行うことができる。有機溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等が挙げられる。これらの有機溶媒の配合割合は特に制限されるものではなく、有機溶媒を使用しなくてもよいが、多価イソシアネート化合物と水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対し、1000重量部以下であることが好ましい。

【0035】また、上記反応の際に、反応系にウレタン反応触媒や重合禁止剤を添加してもよい。ウレタン反応触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられ、重合禁止剤としては、例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-エチルフェニル)メタン、ハイドロキノン等が挙げられる。上記ウレタン反応触媒の配合割合は特に制限されるものではないが、前記多価イソシアネート化合物と水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対し、0.0001～0.1重量部であることが好ましい。

【0036】また、上記重合禁止剤の配合割合も特に制限されるものではないが、多価イソシアネート化合物と水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対し0.0001～0.1重量部であることが好ましい。なお、多価イソシアネート化合物と水酸基を有するエチレン性不飽和単量体の反応後に、未反応の水酸基を有するエチレン性不飽和単量体が残存してもよい。

【0037】以上のようにして、得られたウレタン結合を有するイソシアネート基含有重合性付加物と水酸基を有するフッ素含有共重合体は、得られる(A)成分における炭素-炭素二重結合の含有量が、グラフト重合反応の安定性と塗料化の際の顔料分散性のバランスの観点か

ら、(A)成分100g当たり、0.001~0.055モルとなる割合で配合することが好ましく、0.002~0.04モルとなる割合で配合することがより好ましく、0.005~0.025モルとなる割合で配合することがさらに好ましい。

【0038】ウレタン結合を有するイソシアネート基含有重合性付加物の配合割合が少なすぎると、得られる

(A)成分における炭素-炭素二重結合の含有量が少なくなりすぎてしまい、単量体配合物を重合させる際にグラフト重合が困難となる傾向にある。一方、この配合割合が多すぎると、炭素-炭素二重結合の含有量が多くなりすぎてしまい、重合させる際にゲル化が起こりやすくなる傾向にあり、その結果、塗料化の際の顔料分散性が低下する傾向にある。

【0039】上記ウレタン結合を有するイソシアネート基含有重合性付加物と水酸基を有するフッ素含有共重合体の反応は、例えば、ウレタン結合を有するイソシアネート基含有重合性付加物の溶液に水酸基を有するフッ素含有共重合体を添加し、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下又はその気流下で、20~150℃、好ましくは40~100℃の温度条件で加熱することによって行うことができる。

【0040】なお、上記反応の際にも、前記ウレタン反応触媒や重合禁止剤を添加してもよい。ウレタン反応触媒の配合割合は特に制限されるものではないが、ウレタン結合を有するイソシアネート基含有重合性付加物と水酸基を有するフッ素含有共重合体の総量100重量部に対し、0.0001~0.1重量部であることが好ましい。また、重合禁止剤の配合割合も特に制限されるものではないが、ウレタン結合を有するイソシアネート基含有重合性付加物と水酸基を有するフッ素含有共重合体の総量100重量部に対し、0.0001~0.1重量部であることが好ましい。

【0041】水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させて(A)成分を作製するとき用いられる、イソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、イソシアネートアルキルアクリレート、イソシアネートアルキルメタクリレート等が挙げられ、イソシアネートアルキルアクリレートとしては、例えば、イソシアネートメチルアクリレート、イソシアネートエチルアクリレート、イソシアネート-n-プロピルアクリレート、イソシアネート-iso-プロピルアクリレート、イソシアネート-n-ブチルアクリレート、イソシアネート-iso-ブチルアクリレート、イソシアネート-tert-ブチルアクリレート等が挙げられ、イソシアネートアルキルメタクリレートとしては、例えば、イソシアネートメチルメタクリレート、イソシアネートエチルメタクリレート、イソシアネート-n-プロピルメタクリレート、イソシアネート-iso-プロピルメタクリレート、

イソシアネート-n-ブチルメタクリレート、イソシアネート-iso-ブチルメタクリレート、イソシアネート-tert-ブチルメタクリレート等が挙げられる。上記イソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0042】上記水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体は、グラフト重合反応の反応性と塗料化の際の顔料分散性のバランスの観点から、得られる(A)成分における炭素-炭素二重結合の含有量が(A)成分100g当たり0.001~0.055モルとなる割合で配合することが好ましく、0.002~0.04モルとなる割合で配合することがより好ましく、0.005~0.025モルとなる割合で配合することがさらに好ましい。

【0043】水酸基を有するフッ素含有共重合体の配合割合が少なすぎると、得られる(A)成分における炭素-炭素二重結合の含有量が多くなりすぎてしまい、重合させる際にゲル化が起こりやすくなる傾向にあり、その結果、塗料化の際の顔料分散性が低下する傾向にある。一方、この配合割合が多すぎると、前記炭素-炭素二重結合の含有量が少なくなりすぎてしまい、単量体配合物を重合させる際にグラフト重合が困難となる傾向にある。

【0044】水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の反応は、例えば、有機溶媒に水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体を添加し、(窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下又はその気流下で、20~150℃、好ましくは40~100℃の温度条件で加熱することによって行うことができる。

【0045】有機溶媒としては、例えば、前記したような、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等が挙げられ、その配合割合は特に制限されるものではないが、水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対して、25~300重量部であることが好ましい。

【0046】なお、上記反応の際に、前記ウレタン反応触媒や重合禁止剤を添加してもよい。前記ウレタン反応触媒の配合割合は、特に制限されるものではないが、グラフト重合の反応性の観点から、水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対し、0.0001~0.1重量部であることが好ましい。また、前記重合禁止剤の配合割合も特に制限されるものではないが、ウレタン化反応中にエチレン性不飽和基の重合を抑制する観点から、水酸基を有するフッ素含有共重合体とイソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体の総量100重量部に対し、0.0001~0.1重量部であるこ

とが好ましい。

【0047】(A)成分の重量平均分子量は、耐候性、耐薬品性及び単量体配合物を重合させる際のゲル化を防止する点から、1,000~200,000であることが好ましく、10,000~100,000であることがより好ましく、20,000~80,000であることがさらに好ましい。この分子量が1,000未満であると、耐候性及び耐薬品性が低下する傾向にあり、200,000を超えると、単量体配合物を重合させる際にゲル化しやすくなる傾向がある。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法(GPC)によって測定し、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線を用いて求めた値である。

【0048】片末端に反応性の炭素-炭素二重結合を有する水酸基含有ビニル系共重合体(B)(以下、(B)成分という)の製造は、周知の種々の方法で行うことができる。例えば、カルボキシル基を有するメルカプタン系連鎖移動剤の存在下に、エチレン性不飽和単量体を重合させて得られる分子鎖末端にカルボキシル基と反応するメタクリル酸グリシジルやアクリル酸グリシジルを付加させる方法(特公昭43-11224号公報)、アニオン重合法により一官能性リビングポリマーを形成させ、所望の分子量に到達した時点でビニル基等のラジカル重合性基を有する停止剤を反応させる方法(特開昭51-125186号公報)、グルーブトランスファー重合法及びイニフーター重合法が挙げられる。

【0049】(B)成分の製造の際に使用されるビニル系単量体としては、反応性の炭素-炭素二重結合を有する単量体であって、特に制限はなく公知である種々の単量体を使用できる。水酸基含有単量体としては、例えば、アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等の水酸基含有化合物が挙げられる。また、水酸基含有単量体と併用されるビニル系単量体としては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、スチレン及び反応性の炭素-炭素二重結合を有する他の化合物等が挙げられる。

【0050】製造される(B)成分の水酸基価は、2~100とすることが好ましく、5~80とすることがさらに好ましい。水酸基価が2未満であると、塗膜物性が不十分となる傾向にあり、一方、水酸基価が100を超えると得られたグラフト共重合体の透明性及び有機溶剤への溶解性が低下する傾向にある。また、(B)成分の重量平均分子量は、5,000~30,000であることが好ましく、7,000~20,000であることがより好ましい。重量平均分子量が5,000未満であると、得られる塗膜物性が劣る傾向にあり、30,000を超えると得られるグラフト共重合体の透明性に劣る傾向にある。このような重合体としては、例えば、市販品の「マクロモノマーAA-714S」、「マクロモノマ

ーAX-707S」、「マクロモノマーAY-707S」(東亜合成(株)製)等も使用できる。

【0051】本発明において、得られるグラフト共重合体の透明性、塗料の顔料分散性及び塗膜の耐水性のバランスの観点から、本発明の効果を阻害しない範囲(フッ素含有樹脂(A)、水酸基含有ビニル系共重合体

(B)及び不飽和単量体(C)の総量100重量%に対して0~89重量%)で、片末端に反応性の炭素-炭素二重結合を有する(B)成分と不飽和単量体(C)(以下単に(C)成分という)とを併用できる。(C)成分としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、スチレン、スチレン誘導体、他のビニル系化合物等が挙げられる。

【0052】アクリル酸誘導体としては、例えば、アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、多価アルコールのモノアクリル酸エステル、アクリルアミド及びその誘導体、オキシラン基を有するアクリル酸誘導体、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0053】アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸アセチル、アクリル酸ドデシル等が挙げられ、アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル等が挙げられる。多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン等が挙げられ、アクリルアミドの誘導体としては、例えば、N-メチロールアクリルアミド及びそのアルキルエーテル化合物等が挙げられ、オキシラン基を有するアクリル酸誘導体としては、例えば、グリシジルアクリレート等が挙げられる。

【0054】メタクリル酸誘導体としては、例えば、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、多価アルコールのモノメタクリル酸エステル、メタクリルアミド及びその誘導体、オキシラン基を有するメタクリル酸誘導体、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0055】メタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸アセチル、メタクリル酸ドデシル等が挙げられ、メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸2-ヒドロキ

シエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 2-ヒドロキシブチル等が挙げられる。多価アルコールとしては、前記した、グリセリン、トリメチロールプロパン等が挙げられ、メタクリルアミドの誘導体としては、例えば、N-メチロールメタクリルアミド及びそのアルキルエーテル化合物等が挙げられ、オキシラン基を有するメタクリル酸誘導体としては、例えば、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。

【0056】スチレン誘導体としては、例えば、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン等が挙げられる。他のビニル系化合物としては、例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル等が挙げられる。前記 (C) 成分は、単独で又は 2 種類以上を組み合わせ使用できる。

【0057】本発明のグラフト共重合体の製造において、本発明のグラフト共重合体は、前記 (A) 成分に、(B) 成分及び (C) 成分を重合させて得ることができる。(A) 成分は、10~90 重量%配合するのが好ましく、30~80 重量%配合するのがより好ましい。10 重量%未満では耐候性が不十分となる傾向にあり、90 重量%を超えると、初期光沢、顔料分散性、他樹脂との相溶性等が低下する傾向にある。(B) 成分は 1~90 重量%配合するのが好ましく、3~50 重量%配合するのがより好ましい。1 重量%未満では得られるグラフト共重合体の塗膜物性の改善効果が不十分となる傾向にあり、90 重量%を超えると耐水性、他樹脂との相溶性等が低下する傾向にある。(C) 成分の配合量は、目的とする塗膜の耐候性と物性等のバランスを阻害しない範囲で、0~89 重量%配合することができる。ただし、これらの各成分の (A) 成分と (B) 成分及び (C) 成分の総量が 100 重量%となるように調整される。

【0058】前記 (A) 成分と (B) 成分及び (C) 成分を重合させる方法としては、例えば、通常のラジカル重合法を利用することができ、特にその方法が制限されるものではない。ラジカル重合法を利用して前記 (A) 成分と (B) 成分及び (C) 成分を重合させる方法としては、例えば、前記 (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分並びに重合触媒を有機溶媒中で混合し、50~200℃、1~10 時間加熱する方法を利用することができる。前記ラジカル重合法において用いられる有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、ブチルセロソルブ、1-ブタノール、2-ブタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等が挙げられる。

【0059】重合触媒としては、例えば、有機過酸化物、アゾ系化合物等が挙げられる。有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ビス-3, 5, 5-トリメチルヘキサノールパーオキシド、 α -ブチルケミルパーオキシド、ジ- α -ブチルパーオキシド、1, 1-ジ- α -ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、 α -ブ

チルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ- α -ブチルパーオキシ-トリメチルアジペート、クメンヒドロパーオキシド、 α -ブチルヒドロパーオキシド等が挙げられ、アゾ系化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレート等が挙げられる。これらの重合触媒は、単独で又は 2 種類以上を組み合わせ使用され、その種類は、目的とする分子量、分子量分布及び使用する単量体の種類等を考慮して適宜選択される。

【0060】これらの重合触媒の割合は、(B) 成分及び (C) 成分の総量に対して 0.1~10 重量%とすることが好ましく、0.15~5 重量%とすることがより好ましく、0.2~3 重量%とすることがさらに好ましい。この配合割合が 0.1 重量%未満であると、重合反応後に残存する単量体が多くなる傾向にあり、10 重量%を超えると、重合反応の制御が困難になり、そのため、得られるグラフト共重合の重量平均分子量の制御が困難になる傾向にある。

【0061】本発明のグラフト共重合体の重量平均分子量は、耐候性、耐薬品性及び単量体配合物を重合させる際のゲル化を防止する点から、2,000~400,000 であることが好ましく、10,000~300,000 であることがより好ましく、20,000~200,000 であることがさらに好ましい。この分子量が 2,000 未満であると、耐候性及び耐薬品性が低下する傾向にあり、400,000 を超えると、単量体配合物を重合させる際にゲル化しやすくなる傾向がある。

【0062】このようにして得られた本発明のグラフト共重合体は、塗料の成分として利用することができる。本発明の塗料は、前記グラフト共重合体を含有してなるものであり、特に、耐薬品性に優れる点から、前記グラフト共重合体と硬化剤を組み合わせるものが好ましい。塗料の形態としては、例えば、ラッカー塗料、硬化系塗料等が挙げられる。

【0063】ラッカー塗料は、例えば、本発明のグラフト共重合体を有機溶媒に溶解させて得ることができ、また、硬化系塗料は、本発明のグラフト共重合体と硬化剤を有機溶媒に溶解させて得ることができる。有機溶媒としては、例えば、前記した、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、ブチルセロソルブ、1-ブタノール、2-ブタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等が挙げられる。硬化剤としては、例えば、アクリル樹脂塗料の硬化剤として知られている硬化剤を利用することができ、このような硬化剤としては、例えば、アミノ樹脂、イソシアネートプレポリマー等が挙げられ、アミノ樹脂としては、例えばアニリンアルデヒド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。

【0064】本発明のグラフト共重合体の水酸基価は、硬化塗膜の性能を左右する因子の 1 つであり、前記

(A)成分の水酸基価、その使用量及び前記(C)成分の中で水酸基を有する重合性単量体の使用量により調整することができる。このグラフト共重合体の水酸基価は特に制限されるものではないが、耐水性と耐候性の点から、10～100とすることが好ましい。

【0065】また、本発明の塗料の樹脂固形分は、特に限定されるものではなく、用途により適宜選択されるが、20～50重量%とすることが好ましい。本発明の塗料は、必要に応じて、無機顔料、有機顔料等を含有するものであってもよい。無機顔料としては、例えば、チタン白、カドミウムイエロー、カーボンブラック等が挙げられ、有機顔料としては、例えば、フタロシアニン系有機顔料、アゾ系有機顔料等が挙げられる。これらの顔料の配合割合は特に制限されるものではないが、塗料の樹脂固形分に対して、顔料の総量が3～60重量%となることが好ましい。

【0066】また、本発明の塗料は、必要に応じて、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、顔料分散剤、紫外線吸収剤等を含有するものであってもよい。これらの添加剤の配合割合は特に制限されるものではないが、塗料の樹脂固形分に対して、添加剤の総量が0.01～5重量%となることが好ましい。塗料を製造するにあたっては、これらの顔料や添加剤を、グラフト共重合体と予め良く混練しておくことが好ましい。塗料に使用される有機溶媒としては、前記反応溶媒として使用しうるものが使用できる。

【0067】本発明の塗料は、通常の塗装方法に従い、各種基材や物品の表面等の塗装に供することができる。塗装に際しては、例えば、エアスプレー機、エアレススプレー機、静電塗装機、浸漬、ロール塗装機、ハケ等を用いることができる。基材としては、例えば、木材、金属、スレート、瓦等が挙げられる。

【0068】本発明の塗料を硬化系塗料として使用する場合、塗膜を硬化させることが必要であり、そのため、塗布後、常温～300℃で1分～10日間程度放置することが好ましい。

【0069】本発明の塗料は、耐汚染性に優れ、しかも、耐候性、顔料分散性及び初期光沢に優れるものであり、特に、耐汚染性や耐候性が必要とされる物品、例えば、各種建築物、自動車等の外装用に好適である。

【0070】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、「部」は、「重量部」を示す。

製造例1 ウレタン結合を有するイソシアネート基含有重合性付加物溶液(P-1)の製造

温度計、攪拌機、窒素ガス吹き込み管及び還流冷却器を備えたフラスコに2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート 210部、メチルエチルケトン 110.6部、ジブチル錫ジラウレート 0.166部及び重合禁止剤としてビス(2-ヒドロキシ-3-tert

-ブチル-5-エチルフェニル)メタン0.332部を仕込み、60℃に昇温し、次いで、アクリル酸2-ヒドロキシエチル 121.8部を3時間かけて均一に滴下し、同温度で2時間保温して反応させ、ウレタン結合を有するイソシアネート基含有重合性付加物溶液(P-1)を得た。この溶液の加熱残分は70重量%であり、この重合性付加物のイソシアネート基含有量は9重量%であった。

【0071】製造例2 反応性の炭素-炭素二重結合を有するフッ素含有樹脂溶液(R-1)の製造
水酸基を有するフッ素含有共重合体として、ルミフロンLF-400(旭硝子株式会社の商品名であり、水酸基価:47、酸価:5、フッ素含有率:約27重量%、重量平均分子量:約80,000である)を使用した。この共重合体は、クロロトリフルオロエチレン及び4-ヒドロキシブチルビニルエーテルを含む単量体から得られ、全単量体におけるクロロトリフルオロエチレンの割合は約50モル%である。

【0072】温度計、攪拌機及び還流冷却器を備えたフラスコに、前記共重合体のキシレン溶液(加熱残分50重量%、比重1.4(g/cm³)、常温における粘度が約800mPa·s)100部、前記重合性付加物溶液(P-1)0.67部及びキシレン0.33部を仕込み、80℃、1時間加熱して反応させ、反応性の炭素-炭素二重結合を有するフッ素含有樹脂溶液(R-1)を得た。この溶液の樹脂100g当たりの炭素-炭素二重結合の量は0.003モルであり水酸基価は23、重量平均分子量は81,000であった。また、この樹脂溶液の加熱残分は50重量%であった。

【0073】製造例3 反応性の炭素-炭素二重結合を有するフッ素含有樹脂溶液(R-2)の製造
水酸基を有するフッ素含有共重合体とし、ルミフロンLF-200(旭硝子株式会社の商品名であり、水酸基価:53、酸価:0、フッ素含有率:約28重量%、重量平均分子量:約40,000である)を使用した以外は、製造例2と同様にした。前記ルミフロンLF-200は、クロロトリフルオロエチレン及び4-ヒドロキシブチルビニルエーテルを含む単量体から得られ、全単量体におけるクロロトリフルオロエチレンの割合は約50モル%である。

【0074】この共重合体のキシレン溶液(加熱残分60%、比重1.13(g/cm³)、常温における粘度が約2500mPa·s)83部、前記重合性付加物溶液(P-1)0.67部及びキシレン0.16部を仕込み、製造例2と同様にして、反応性の炭素-炭素二重結合を有するフッ素含有樹脂溶液(R-2)を得た。この溶液の樹脂100g当たりの炭素-炭素二重結合の量は0.003モルであり、水酸基価は26、重量平均分子量は41,000であった。また、この樹脂溶液の加熱残分は50重量%であった。

【0075】実施例1～7及び比較例1～6

温度計、攪拌機、チッ素ガス吹き込み管及び還流冷却器を備えたフラスコに、表1及び表2に示される配合割合で各成分を仕込み、チッ素気流化で攪拌しながら100℃、6時間加熱し、続いて、アソビスイソプロチロニトリル0.5部を添加し、110℃、2時間加熱した。反応物にキシレンを添加し、加熱残分を調整し、共重合体溶液(EP-1)～(EP-7)並びに(CP-1)～(CP-3)を得た。これらの共重合体溶液の加熱残分、酸価、水酸基価及び重量平均分子量をあわせて表1及び表2に示す。

【0076】共重合体溶液(EP-1)～(EP-7)並びに(CP-1)～(CP-3)の水酸基と硬化剤であるイソシアネートプレオリマー(日本ポリウレタン株式会社製のコロネートEH(商品名)を使用した)のイソシアネート基が等モルとなるように、これらの共重合体溶液と硬化剤を配合し、バーコータ#60を用い、鋼板(日本テストパネル株式会社製、ボンデライト#144処理鋼板(商品名)を使用した)上に膜厚が30μmになるように塗布し、室温で1週間放置して乾燥させ、試験板を作製した。

【0077】なお、比較例5及び6は、前記共重合体溶液(EP-1)～(EP-7)及び(CP-1)～(CP-3)の代わりに、前記フッ素含有樹脂溶液(R-1)及び(R-2)を使用して同様に試験板を作製したものである。また、比較例7は、共重合体溶液(EP-2)に硬化剤を配合せずに鋼板上に塗布し、試験板を作製したものである。

【0078】(評価)共重合体溶液(EP-1)～(EP-7)及び(CP-1)～(CP-3)の代わり、前記フッ素含有樹脂溶液(R-1)及び(R-2)を使用して同様に試験板を作製したものである。

$$\text{光沢保持率(\%)} = 100 \times (\text{紫外線照射後の光沢} / \text{初期光沢}) \quad (1)$$

【0082】(顔料分散性)前記共重合体溶液又はフッ素含有樹脂溶液100部(樹脂固形分)と顔料(カーボンブラック、シアニンプール又は弁柄)3部を混合し、三本ロールを用い、粒ゲージによる測定で粒径が5μm以下になるまで混練し、塗料を得た。得られた塗料を室温で7日間静置し、顔料の分散性(沈降性)を調べ、下記基準で評価した。

○：分離がない

△：若干分離が見られる

×：明確に分離している

【0083】(耐薬品性(耐酸性))作製された試験板を5%硫酸に浸漬させ、240時間放置し、塗膜外観

*P-7)及び(CP-1)～(CP-3)、フッ素含有樹脂溶液(R-1)及び(R-2)並びに作製された試験板について、下記方法に従い、樹脂外観、初期光沢、促進耐候性、顔料分散性、耐薬品性(耐酸性)及び耐汚染性を評価し、評価結果を表3及び表4に示した。

【0079】(樹脂外観)

(1) 溶液状態

300mlのガラスビーカーに上記共重合体溶液又はフッ素含有樹脂溶液を200ml入れ、23℃におけるビーカー内の溶液の状態(透明性)を目視で観察し、下記基準で評価した。

○：透明である

×：濁っている

(2) フィルム状態

ビーカー内の各溶液をガラス板に流し塗りし、塗布後室温で20分間放置し、108℃で3時間乾燥させ、23℃における樹脂フィルムの状態(透明性)を目視で観察し、前記と同じ基準で評価した。

【0080】(初期光沢)作製された試験板の60度鏡面反射率(%)を光沢計(日本電色株式会社製)で測定した。

【0081】(促進耐候性)Q-UV促進耐候性試験機(米国Q-パネル社製、Q-Panel(商品名)を使用した)により、作製された試験板に、50℃、4時間、及び結露50℃、4時間のサイクル条件下で1000～4000時間紫外線を照射した後、上記の方法で60度鏡面反射率(%)を測定し、以下の数1の(1)により光沢保持率(%)を求めた。

【数1】

(ふくれ、艶消え)を目視観察し、下記基準で評価した。

○：塗膜に異常なし

×：塗膜に異常発生

【0084】(塗膜物性)作製された試験板を室温で6φマンドリルを用いて180度折り曲げ、塗膜面の破断の状態を目視で観察する。

○：塗膜に異常がない

△：塗膜の一部に破断がみられる

×：塗膜全体に破断がみられる

【0085】

【表1】

表 1

項 目 No.			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
共 重 合 体 溶 液			EP-1	EP-2	EP-3	EP-4	EP-5	EP-6	EP-7
配 合 (重 量 部)	(A)成分	フッ素含有樹脂溶液 (R-1)(樹脂固形分)	30	50	80	—	—	—	80
		フッ素含有樹脂溶液 (R-2)(樹脂固形分)	—	—	—	50	50	80	—
	(B)成分	マクロモノマーAX-707S* (固形分)	20.0	10.0	4.0	10.0	20.0	4.0	20.0
	(C)成分	メタクリル酸	0.7	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	—
		メタクリル酸メチル	30.0	15.0	4.0	10.0	10.0	4.0	—
		メタクリル酸ブチル	19.1	19.8	9.9	21.6	9.3	9.8	—
		スチレン	—	—	—	2.0	5.0	—	—
		メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	6.2	4.7	1.9	5.9	5.2	2.0	—
	重合触媒	アゾビスイソブチロニトリル	1.28	0.8	0.32	0.8	0.8	0.32	0.32
	有機溶剤	キシレン	37	43	47	43	37	47	47
	加 熱 残 分		40.0	40.1	39.9	40.1	40.0	40.1	40.3
	酸 価		2.4	2.3	2.1	1.4	1.4	1.5	1.6
特 性	水 酸 基 価		19	19	19	25	25	24	19
	重 量 平 均 分 子 量		95,000	99,000	90,000	94,000	101,000	98,000	99,000

* マクロモノマーAX-707S (東亜合成(株)製商品名、加熱残分60%、水酸基価30、重量平均分子量15,000)

[0086]

* * 【表2】

表 2

項 目 No.			比較例1	比較例2	比較例3
共 重 合 体 溶 液			CP-1	CP-2	CP-3
配 合 (重 量 部)	(A)成分	フッ素含有樹脂溶液(R-1) (樹脂固形分)	50	5	—
		フッ素含有樹脂溶液(R-2) (樹脂固形分)	—	—	50
	(B)成分	マクロモノマーAX-707S* (固形分)	—	40.0	—
	(C)成分	メタクリル酸	0.5	1.0	0.5
		メタクリル酸メチル	20.0	37.0	—
		メタクリル酸ブチル	24.1	8.8	37.9
		スチレン	—	—	—
		メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	5.4	8.2	5.6
	重合触媒	アゾビスイソブチロニトリル	0.8	1.52	0.8
	有機溶剤	キシレン	50	23	50
特 性	加 熱 残 分		40.1	40.0	39.0
	酸 価		2.3	2.7	1.3
	水 酸 基 価		19	20	21
	重 量 平 均 分 子 量		81,000	91,000	81,000

* マクロモノマーAX-707S (東亜合成(株)製商品名、加熱残分60%、水酸基価30、重量平均分子量15,000)

[0087]

【表3】

表 3

評 価 項 目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
樹脂外観	溶 液 状 態	○	○	○	○	○	○	○
	フ ィ ル ム 状 態	○	○	○	○	○	○	○
初期光沢	60度鏡面反射率 (%)	88	87	82	90	92	83	81
促進耐候性	1,000時間後の光沢保持率(%)	99	98	98	98	99	98	98
	2,000時間後の光沢保持率(%)	95	97	99	99	98	98	95
	3,000時間後の光沢保持率(%)	94	95	97	95	96	95	94
	4,000時間後の光沢保持率(%)	90	94	95	94	93	94	90
顔料分散性	カーボンブラック	○	○	○	○	○	○	○
	シアニンプルー	○	○	○	○	○	○	○
	弁 柄	○	○	○	○	○	○	○
耐薬品性 (耐酸性)	塗 膜 の 状 態 (目視)	○	○	○	○	○	○	○
塗膜物性	塗 膜 の 状 態 (目視)	○	○	○	○	○	○	○

【0088】

* * 【表4】

表 4

評 価 項 目		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
樹脂外観	溶 液 状 態	○	○	○	○	○	○
	フ ィ ル ム 状 態	○	○	○	○	○	○
初期光沢	60度鏡面反射率 (%)	85	86	85	81	80	86
促進耐候性	1,000時間後の光沢保持率(%)	99	98	99	98	99	99
	2,000時間後の光沢保持率(%)	98	99	99	99	99	90
	3,000時間後の光沢保持率(%)	91	59	86	98	97	65
	4,000時間後の光沢保持率(%)	85	54	81	97	98	60
顔料分散性	カーボンブラック	○	○	○	×	×	○
	シアニンプルー	○	○	○	×	×	○
	弁 柄	○	○	○	×	×	○
耐薬品性 (耐酸性)	塗 膜 の 状 態 (目視)	○	○	○	○	○	△
塗膜物性	塗 膜 の 状 態 (目視)	×	△	×	×	×	×

【0089】表4によれば、比較例1及び3で得られた塗料は、促進耐候性の欄の評価結果が4000時間後の光沢保持率で、それぞれ、85%及び81%と低く、塗膜物性の欄の評価結果が、いずれも塗膜全体に破断がみられ、これらの塗料は促進耐候性に劣り、しかも塗膜物性に著しく劣っていることが示される。同様に、比較例2で得られた塗料は、促進耐候性の欄で評価結果が30

00時間後の光沢保持率で59%、4000時間後の光沢保持率で54%と著しく低く、塗膜物性の欄の評価結果が、塗膜の一部に破断がみられ、促進耐候性に劣り、しかも塗膜物性にも劣っていることが示される。

【0090】また、比較例6で得られた塗料は、促進耐候性の欄の評価結果が3000時間後の光沢保持率で65%、4000時間後の光沢保持率で60%と著しく低

く、塗膜物性の欄の評価結果が、塗膜全体に破断がみられ、促進耐候性に著しく劣り、しかも塗膜物性にも著しく劣っていることが示される。比較例4及び5で得られた塗料は、顔料分散性の欄の評価結果が、どちらの塗料もいずれの顔料を使用した場合であっても、明確に分離しており、塗膜物性の欄の評価結果が、いずれも塗膜全体に破断がみられ、これらの塗料は顔料分散性に著しく劣り、しかも塗膜物性にも著しく劣っていることが示される。

【0091】これに対し、表3によれば、実施例1～7で得られた塗料は、促進耐候性の欄の評価結果が、3000時間後の光沢保持率で94以上、4000時間後の光沢保持率で90%以上となっており、また、顔料分散性の欄の評価結果がいずれの顔料を使用した場合であっても、分離がなく、さらに、塗膜物性の欄の評価結果が、塗膜に異常が認められなかった。このように、実施例1～7で得られた塗料は、促進耐候性、顔料分散性及*

*び塗膜物性に優れていることが示される。

【0092】

【発明の効果】請求項1記載のグラフト共重合体は、塗膜物性に優れ、塗料に好適である。請求項2及び3に記載のグラフト共重合体は、請求項1に記載のグラフト共重合体の効果を奏し、さらに、塗膜光沢に優れ、塗料に好適である。請求項4記載のグラフト共重合体は、請求項1～3に記載のグラフト共重合体の効果を奏し、さらに、顔料分散性に優れ、塗料に好適である。請求項5記載のグラフト共重合体は、請求項2～4に記載のグラフト共重合体の効果を奏し、さらに、耐水性に優れ、塗料に好適である。請求項6記載のグラフト共重合体は、請求項2～4に記載のグラフト共重合体の効果を奏し、塗膜物性に優れ、塗料に好適である。請求項7～9に記載の塗料は、塗膜物性、耐候性、顔料分散性、初期光沢並びに耐薬品性に優れる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J027 AA01 AA08 AH03 AH05 AJ08
BA01 BA02 BA05 BA06 BA07
BA08 BA10 BA13 BA14 CD08
4J038 CC021 CC022 CC071 CC072
CC081 CC082 CD021 CD022
CG031 CG032 CG141 CG142
CG161 CG162 CG171 CG172
CH031 CH032 CH041 CH042
CH121 CH122 CH171 CH172
CP021 CP022 CP031 CP032
CP041 CP042 CP061 CP062
CP071 CP072 CP111 CP112
DA132 GA03 GA11 GA12
KA03 NA01 NA04 NA05 PB05
PB07 PC02 PC04 PC06

